

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-045545

(43)Date of publication of application : 16.02.1996

(51)Int.Cl. H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 07-097122 (71)Applicant : SAFT (SOC ACCUMULATEURS
FIXES TRACTION) SA

(22)Date of filing : 21.04.1995 (72)Inventor : SIMON BERNARD
BOEUVÉ JEAN-PIERRE

(30)Priority

Priority number : 94 9404889 Priority date : 22.04.1994 Priority country : FR

(54) LITHIUM STORAGE CELL HAVING CARBON ANODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a storage cell having high mass and capacitive energy and which is possible to be kept safe throughout the use time by containing a specified compound to an electrolytic solution in a lithium storage battery comprising a cathode and respectively specified anode, and electrolytic solution.

CONSTITUTION: This lithium storage cell comprises a cathode, an anode containing a carbon material with >0.8 crystallinity and an electrolytic solution containing a mixture of two or more non-protonic organic solvents containing a first solvent (for example ethylene carbonate) having a high dielectric constant and a second solvent (for example diethyl carbonate) having a low viscosity together with a Li salt (for example lithium trifluoromethanesulfonimide). In this storage cell, a soluble compound (for example vinylene carbonate) which is the same type as the solvents, contains one or more unsaturated bonds and is reducible at the anode at a potential higher than that of Li by 1V or more to form a passivation layer is further contained to the electrolytic solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-45545

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	A			
4/02	B			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-97122

(22) 出願日 平成7年(1995)4月21日

(31) 優先権主張番号 9 4 0 4 8 8 9

(32) 優先日 1994年4月22日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 390040707

サフト

S A F T

フランス国、93230・ロマンヴィル、ア
ヴニユ・ドウ・メツツ、156

(72) 発明者 ベルナル・シモン

フランス国、92130・イシ・レ・ムリノー、
トゥール・ロダン、リュ・ドウ・レガリ
テ、64

(72) 発明者 ジヤン・ピエール・ピユブー

フランス国、91460・マルクシ、リュ・ジ
ヤック・プレバール、13

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 炭素アノードを有するリチウム蓄電池

(57) 【要約】

【目的】 質量及び容量エネルギーが高く、全使用期間にわたって安定に維持される蓄電池を提供する。

【構成】 カソードと、結晶度 >0.8 の炭素材料を含有するアノードと、高誘電定数を有する第1の溶媒及び低粘度を有する第2の溶媒を含む少なくとも2種の非プロトン性有機溶媒の混合物とリチウム塩からなる電解液とを含むリチウム蓄電池であって、前記電解液が、少なくとも1個の不飽和結合を含み且つ不動態化層を形成するためにリチウムよりも1V高い電位で前記アノードにおいて還元可能な、前記溶媒の少なくとも1種と同一種の可溶性化合物を更に含有することを特徴とする蓄電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カソードと、結晶度 > 0.8 の炭素材料を含有するアノードと、高誘電定数を有する第 1 の溶媒及び低粘度を有する第 2 の溶媒を含む少なくとも 2 種の非プロトン性有機溶媒の混合物とリチウム塩からなる電解液とを含むリチウム蓄電池であって、前記電解液が、少なくとも 1 個の不飽和結合を含み且つ不動態化層を形成するためにリチウムよりも 1 V 高い電位で前記アノードにおいて還元可能な、前記溶媒の少なくとも 1 種と同一種の可溶性化合物を更に含有することを特徴とする蓄電池。

【請求項 2】 前記溶媒混合物が、不飽和結合を有する少なくとも 1 種のカーボネートを含有しており、前記化合物がビニレンカーボネート及びその誘導体から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】 前記溶媒混合物の 0.01 ~ 10 重量 % の割合で前記化合物を加えることを特徴とする請求項 2 に記載の電池。

【請求項 4】 前記第 1 の溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジプロピルカーボネート、酸無水物、*n*-メチルピロリドン、*n*-メチルアセトアミド、*n*-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルスルホキシド及び亜硫酸ジメチルから選択されることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 5】 前記第 2 の溶媒がエーテル類、エステル類、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジオキソラン及びその誘導体、テトラヒドロフラン及びその誘導体並びにプロピレンオキシドから選択されることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 6】 前記リチウム塩が過塩素酸リチウム、リチウムヘキサフルオロアルセネート、リチウムヘキサフルオロホスフェート、リチウムテトラフルオロボレート、リチウムトリフルオロメタンスルホネート、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド、リチウムトリフルオロメタンスルホンメチド及びその混合物から選択されることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 7】 前記カソードがマンガン、ニッケル、コバルトのリチウム含有酸化物から選択される遷移金属酸化物及びその混合物をベースとするカソードから選択されることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭素アノードを有するリチウム蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 樹枝状成長現象を避けるために、アノードとして従来使用されている金属リチウムに代えて、金属リチウムに近い電位で還元を生じるようにリチウムイオンを挿入した化合物を使用するような動向に向かっていて、黒鉛面間にリチウムを挿入することが可能な炭素材料について多くの研究がなされている。既存の炭素材料のうちで、挿入の熱力学及び動力学的観点で最適な材料は最大の結晶度を有する類である。実際に、構造欠陥の存在は、金属リチウムの電位に対して挿入電位の値を増加させ、材料内のイオンの移動度を制限する。従って、黒鉛は実際に 370 mAh/g 炭素の可逆的理論容量に達し得る。

【0003】 しかしながら、高結晶度の炭素材料を使用すると、炭素材料の剥離が観察され、現象の程度に従って多少の容量の不可逆的損失が生じる。剥離は、電解液中で溶媒分子により溶媒和されたリチウムイオンの挿入に主に起因する。これらの分子は黒鉛面間にリチウムイオンと同時に挿入し、材料の剥離をもたらす。剥離は明らかに、構造の内部の溶媒の電気化学的還元に起因する。

【0004】 この現象を最小限にするための第 1 の方法は炭素材料の変性である。例えばヨーロッパ特許第 EP-0357001 号に記載されているように、より不規則な構造の材料の使用が考察されたが、この型の材料は結晶材料より性能が劣る (200 mAh/g)。例えばヨーロッパ特許第 EP-0520667 号に記載されているように粒子の中心よりも不規則な材料でコーティングすることにより黒鉛粒子の表面を変性させることも考えられたが、このコーティングの製造は難しく、得られる材料は挿入動力学上劣る。

【0005】 炭素の剥離を制限するために可能な別の方法は、電解液への添加剤の導入である。プロピレンカーボネートをベースとする電解液にリチウム塩と同一濃度のクラウンエーテル (12-クラウン-4) を加えることが DAHN ら (Physical Review B, 24, n° 10 (1990) 6424-6432) により記載されている。CHUSID ら (Jnl. of Power Sources, 43-44 (1993) 47-64) もクラウンエーテルの添加について記載しているが、二酸化炭素を含有するギ酸メチルをベースとする電解液を使用した場合と同程度の低い挿入度しか得られない。これらの添加剤は電解液の導電率を低下させると共に、高価である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は特に、質量及び容量エネルギーが高く、全使用期間にわたって安定に維持される蓄電池に関する。本発明は特に、炭素材料の剥離を最小にした炭素アノード電池に関する。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明はこのために、カ

ソードと、結晶度 >0.8 の炭素材料を含有するアノードと、高誘電定数を有する第1の溶媒及び低粘度を有する第2の溶媒を含む少なくとも2種の非プロトン性有機溶媒の混合物とリチウム塩からなる電解液とを含むリチウム蓄電池を提案し、該蓄電池は、前記電解液が、少なくとも1個の不飽和結合を含み且つ不動態化層を形成するためにリチウムよりも1V高い電位で前記アノードにおいて還元可能な、前記溶媒の少なくとも1種と同一種の可溶性化合物を更に含有することを特徴とする。

【0008】炭素材料の結晶度あるいは黒鉛化度 d_0 は、黒鉛面間の距離（黒鉛の完全結晶では 0.3354 nm ）から関係式 $d_0 = (0.3354 - d_{002}) / 0.0086$ （式中、 d_{002} は慣用X線スペクトル分析手段により得られる黒鉛面間の距離である）により定義される。黒鉛の完全結晶の黒鉛化度は1である。結晶度 >0.8 は、アノードの炭素材料の結晶化度が高いことを意味する。従って、天然又は人工黒鉛及び高温処理した所定の所謂黒鉛繊維を使用するのが好ましい。これらの全材料は高い結晶度と大きい結晶寸法を有する。

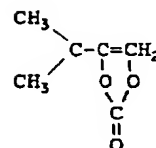
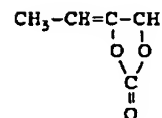
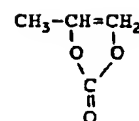
【0009】電池の初充電時に、電解液に加える可溶性化合物は溶媒和したリチウムイオンの挿入電位よりも高い電位で還元する役割を有する。該化合物は還元により、リチウム挿入前に炭素材料上に不動態化層を形成する。この層はリチウムイオンの周囲の溶媒分子の挿入を阻止する物理的バリアーを構成する。従って、リチウムイオンは単独で炭素に侵入し、剥離が阻止される。

【0010】前記化合物は溶媒の少なくとも1種と同一種であり、少なくとも1個の不飽和結合を含む。従って、形成される不動態層はこの化合物を含有しない類似の慣用電解液で得られる不動態層と同一種となる。不飽和結合の存在は、高電位での化合物の還元を助長する。

【0011】好適態様によると、前記溶媒混合物は不飽和結合を含む少なくとも1種のカーボネートを含有し、前記化合物はビニレンカーボネート及びその誘導体から選択される。ビニレンカーボネートの誘導体なる用語は、環の炭素原子に結合した少なくとも1個の不飽和結合を有する化合物、例えば夫々下式：

【0012】

【化1】



【0013】で表されるプロピリデンカーボネート、エチレンエチリデンカーボネート（又は4-エチリデン-1,3-ジオキサソ-2-オン）、又はエチレンイソプロピリデンカーボネート（又は4-イソプロピリデン-1,3-ジオキサソ-2-オン）を意味する。

【0014】好ましくは、前記化合物の配合量は前記溶媒混合物の $0.01 \sim 10$ 重量%の割合である。一般に、この量で十分である。比表面積の非常に大きい黒鉛では、もっと多量が必要になる場合もある。前記化合物は 50% まで添加しても支障ない。

【0015】この型の電池の高導電率電解液中で使用する溶媒混合物は一般に複数の溶媒を含有し、少なくとも第1の溶媒はリチウム塩の溶解を助長するように誘電定数 $\epsilon > 20$ を有しており、第2の溶媒はイオン移動度を改善するように周囲温度で粘度 $\eta < 0.8\text{ cP}$ を有する。これらの2種の溶媒に別の特徴を有する他の溶媒を加えてもよい。

【0016】好ましくは、第1の溶媒はエチレンカーボネート（EC）（又は1,3-ジオキサソ-2-オン）、プロピレンカーボネート（PC）（又は4-メチル-1,3-ジオキサソ-2-オン）、ジプロピルカーボネート、酸無水物、*n*-メチルピロリドン、*n*-メチルアセトアミド（MA）、*n*-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、 γ -ブチロラクトン（ γ -But）、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルスルホキシド（DMSO）及び亜硫酸ジメチル（DMS）から選択される。

【0017】好ましくは、第2の溶媒はエーテル類（例えば1,2-ジオキシエタン（DEE）、1,2-ジメトキシエタン（DME）及び1,2-ジブトキシエタン（DBE））、エステル類（例えばエチルアセテート、メチルアセテート、エチルブチレート、メチルブチレート、エチルプロピオネート、メチルプロピオネート、エチルホルメート又はメチルホルメート）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、1,3-ジオキサラン（DOL）及びその誘導

体(例えばメチルジオキソラン(MeDOL))、テトラヒドロフラン(THF)及びその誘導体(例えば2-メチルテトラヒドロフラン(MeTHF))並びにプロピレンオキシド(PO)から選択される。

【0018】従って、リチウム蓄電池で一般に使用されており、第1の高誘電定数溶媒と第2の低粘度溶媒を含む少なくとも2種の溶媒の混合物の大部分を使用することができる。

【0019】前記リチウム塩は過塩素酸リチウム LiClO_4 、リチウムヘキサフルオロアルセネート LiAsF_6 、リチウムヘキサフルオロホスフェート LiPF_6 、リチウムテトラフルオロボレート LiBF_4 、リチウムトリフルオロメタンスルホネート LiCF_3SO_3 、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムトリフルオロメタンスルホンメチド $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及びその混合物から選択される。

【0020】前記カソードはマンガン、ニッケル、コバルトのリチウム含有酸化物から選択される遷移金属酸化物及びその混合物をベースとするカソードから選択される。

【0021】本発明の他の特徴及び利点は非限定的な例示としての以下の実施例の説明及び添付図面に明示される。

【0022】尚、図1~4中、縦座標には電池の電圧V(ボルト)、横座標にはアノード内の炭素の単位重量当たりの電池の容量C(mAh/g)を示す。

【0023】

【実施例】

実施例1(従来技術)

黒鉛型高結晶炭素材料90重量%、レファレンス“YS”のアセチレンブラック5重量%及びポリテトラフルオロエチレンPTFE5重量%の混合物から電極を作製した。

【0024】次に、酸化コバルトカソードに向き合うようにフォーマットCR2430のボタン形蓄電池(直径24mm、厚さ3mm)にアノードとしてペレットを組み込んだ。アノードで発生する現象を観察するためにリチウム含有酸化物カソードの寸法を過剰容量となるようにした。

【0025】電池は更に、CELANESE CORPORATIONからレファレンス“CELGARD 2502”で市販されている微孔質ポリエチレンセパレーターと、溶媒混合物及びリチウム塩を含む電解液とを含む。溶媒混合物は、プロピレンカーボネートPC(25℃で $\epsilon=6.4$)1重量部、エチレンカーボネートEC(25℃で $\epsilon=9.5$)3重量部、及びジメチルカーボネートDMC(25℃で $\eta=0.6\text{cP}$)2重量部から構成した。リチウム塩はリチウムトリフルオロメタンスルホンイミド $\text{LiTFSI}(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{S}$

$\text{O}_2)_2$)であり、濃度1Mで加えた。

【0026】周囲温度で20mA/g炭素の定格で電圧4Vまでの充電及び電圧2Vまでの放電からなる一定電流サイクルで電池を試験した。図1の曲線11は、従来技術の電池の初充電を示し、炭素剥離現象が顕著であることを示す突出部10が認められる。図1の曲線12は電池のその後の放電を示す。

【0027】1050mAh/g炭素を充電したにも拘わらず、放電は300mAh/gに止まった。従って、炭素の剥離に結び付けられる損失は非常に大きく、充電容量の70%以上である。

【0028】実施例2

溶媒混合物の5重量%のビニレンカーボネートVCを加えた同様の電解液を使用した以外は、実施例1に記載したと同様の本発明の電池を作製した。

【0029】試験条件は実施例1と同様である。図2の曲線21は電池の初充電を示すが、突出部は認められず、VCの存在下では炭素の剥離を生じないことが判明した。図2の曲線22は電池のその後の放電を示す。

【0030】350mAh/gの充電に対して放電は275mAh/gであり、充電容量の約79%が再生された。従って、本発明の電池では実際に挿入される容量が著しく高い。

【0031】実施例3(従来技術)

エチレンカーボネートEC(25℃で $\epsilon=9.5$)3重量部及びジメチルカーボネートDMC(25℃で $\eta=0.6\text{cP}$)1重量部からなる溶媒混合物を含有する電解液を使用した以外は、実施例1に記載したと同様の従来技術の電池を作製した。

【0032】試験条件は実施例1と同様である。図3の曲線31は従来技術の電池の初充電を示すが、炭素の剥離に相当する突出部30が認められる。図3の曲線32は電池のその後の放電を示す。

【0033】610mAh/gを充電したにも拘わらず、放電は300mAh/gに止まった。従って、炭素の剥離に結び付けられる損失は非常に大きく、充電容量の約50%である。

【0034】実施例4

実施例3と同様の電解液に溶媒混合物の5重量%のビニレンカーボネートVCを加えた以外は、実施例1に記載したと同様の本発明の電池を作製した。

【0035】試験条件は実施例1と同様である。図4の曲線41は電池の初充電を示すが、突出部は認められず、VCの存在下では炭素の剥離が生じないことが判明した。図4の曲線42は電池のその後の放電を示す。

【0036】420mAh/gの充電に対して放電は330mAh/gであり、充電容量の約79%が再生された。従って、本発明の電池では実際に挿入される容量が著しく高い。

【0037】当然のことながら、本発明は記載の実施例

に限定されず、発明の趣旨から逸脱することなく当業者に想到可能な多数の変形が可能である。特に、上記実施例はボタン形の電池に関するものであるが、本発明は円筒形又は角柱形の電池にも適用される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 従来技術の電池の初充放電曲線を表し、顕著な

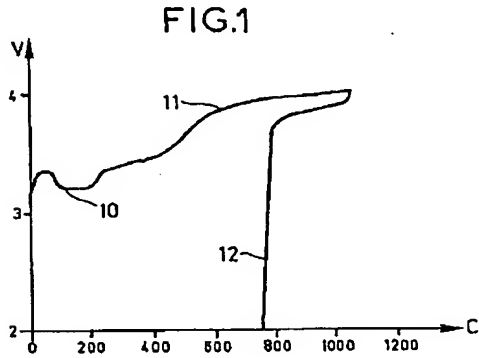
剥離現象の存在を示している。

【図 2】 本発明の電池の初充放電曲線を示す。

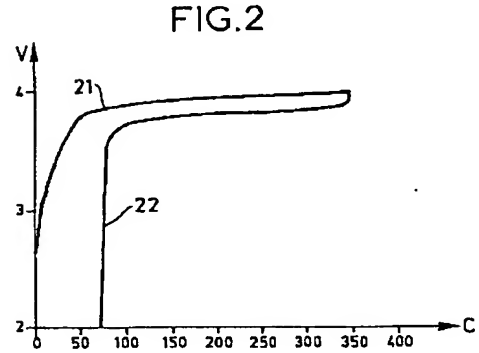
【図 3】 従来技術の別の電池の初充放電曲線を表し、顕著な剥離現象の存在を示している。

【図 4】 本発明の別の電池の初充放電曲線を示す。

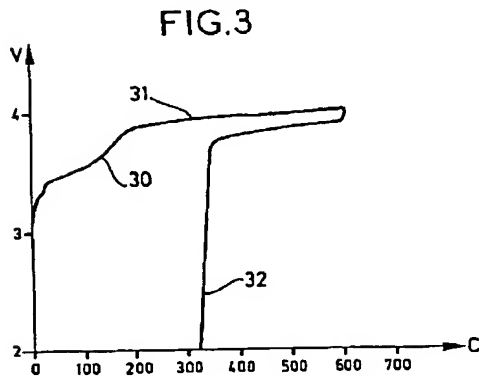
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

